

DERWENT-ACC-NO: 2001-392800

DERWENT-WEEK: 200142

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Background correction method involves computing X-ray intensity ratio by subtracting background from measured fluorescent X-ray intensity and using analytical curve obtained for standard sample

PATENT-ASSIGNEE: HORIBA LTD[HORB]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0266214 (September 20, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2001091481 A	April 6, 2001	N/A	007	G01N 023/223

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001091481A	N/A	1999JP-0266214	September 20, 1999

INT-CL (IPC): G01N023/223

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001091481A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - X-ray is irradiated on specimen and fluorescent X-ray intensity (S) and scattered X-ray strength (B) are measured by X-ray detector. X-ray intensity ratio, $R=(S-b)/B$ is calculated using measured value of fluorescent X-ray intensity and scattered X-ray strength and analytical curve (C) obtained for a standard sample, where b' is the background subtracted from the measured fluorescent X-ray intensity (S).

DETAILED DESCRIPTION - Density of measurement component in the specimen is calculated based on the computed X-ray intensity ratio.

USE - For fluorescent X-ray analysis apparatus, for measurement of sulfur content in crude oil or petroleum products.

ADVANTAGE - Performs quantitative analysis of low concentration specimen correctly, by eliminating the influence of background.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/7

TITLE-TERMS: BACKGROUND CORRECT METHOD COMPUTATION RAY
INTENSITY RATIO SUBTRACT
BACKGROUND MEASURE FLUORESCENT RAY INTENSITY ANALYSE
CURVE OBTAIN
STANDARD SAMPLE

DERWENT-CLASS: J04 K08 S03

CPI-CODES: J04-B01; K08-E;

EPI-CODES: S03-E06D; S03-E14E1;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-119814

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-288988

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-91481

(P2001-91481A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマト* (参考)

G 0 1 N 23/223

G 0 1 N 23/223

2 G 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-266214

(22) 出願日

平成11年9月20日 (1999.9.20)

(71) 出願人 000155023

株式会社堀場製作所

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

(72) 発明者 吉良 昭道

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

株式会社堀場製作所内

(74) 代理人 100074273

弁理士 藤本 英夫

Fターム (参考) 2G001 AA01 BA04 CA01 EA06 FA01

FA09 FA12 FA30 GA01 KA01

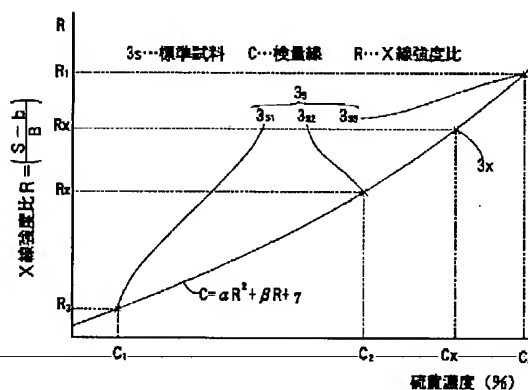
LA04 NA08

(54) 【発明の名称】 蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法

(57) 【要約】

【課題】 蛍光X線分析装置において、共存元素影響が小さく、低濃度の試料も正確に定量分析できる蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法を提供する。

【解決手段】 試料3に対してX線2を照射したときにX線検出器らにて測定した蛍光X線強度Sと散乱X線強度BとのX線強度比と、標準試料を用いて得られる検量線とを用いて、試料中の測定対象成分の濃度を得ようとした蛍光X線分析装置において、前記X線強度比Rを計算するのに蛍光X線強度の測定値Sから試料以外の装置要因によるバックグラウンドbを減算した値S-bを蛍光X線強度として用い、このX線強度比 $R = (S - b) / B$ を用いて前記検量線Cを求め、試料3中の測定対象成分の濃度を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料に対してX線を照射したときにX線検出器にて測定した蛍光X線強度と散乱X線強度とのX線強度比と、標準試料を用いて得られる検量線とを用いて、試料中の測定対象成分の濃度を得るようにした蛍光X線分析装置において、前記X線強度比を計算するのに少なくとも蛍光X線強度の測定値から試料以外の装置要因によるバックグラウンドを減算した値を蛍光X線強度として用い、このX線強度比を用いて前記検量線を求め、試料中の測定対象成分の濃度を得ることを特徴とする蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法。

【請求項2】 前記X線強度比を、蛍光X線強度の測定値からバックグラウンドを減算した値と散乱X線強度の測定値との比として計算する請求項1に記載の蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法。

【請求項3】 測定対象成分濃度が等しく、かつ共存元素の大きく異なる複数の定濃度試料の蛍光X線強度および散乱X線強度をそれぞれ測定し、各定濃度試料によるX線強度比が等しくなることを用いて、前記バックグラウンドの大きさを求める請求項1または2に記載の蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法に関するものであり、より詳細には、X線照射範囲中の空気による散乱など試料以外の装置原因によるバックグラウンドを導出し、それを考慮に入れた演算によって正確な定量を実現する蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、例えば原油や石油製品中に含まれる硫黄分などの測定対象成分の濃度を測定する方法として、励起法によるものがある。この分析方法を図4を用いて簡単に説明すると、図4において、1はX線管で、このX線管1において発生したX線（一次X線）2を、適宜の容器に収容された試料（例えば原油）3に照射すると、二次X線が発生する。すなわち、一次X線2の一部は試料3中の原子を励起して蛍光X線を発生させるが、残りの一次X線2の大部分は試料3で散乱される。図中の符号4は、これら蛍光X線と散乱X線からなる二次X線を表わしている。

【0003】前記散乱X線は、一次X線2とほぼ同じエネルギーを持っており、チャタターゲットのX線管を用いている場合においては、その大部分が4.5keVのチャタ特性X線である。そして、一次X線2の強度が同じであるとすれば、発生する硫黄の蛍光X線（エネルギー2.3keV）の量は、試料3に含まれている硫黄の量にほぼ比例する。

【0004】そして、前記一次X線2の試料3への照射により試料3から発生した散乱X線と蛍光X線は、空気

中のアルゴンによるX線を除去するための例えばニオブによって形成されたフィルタFを介して、比例係数管からなるX線検出器5に入射して、電気信号に変えられ、その後、アンプ6を経て波高分析器（シングルチャンネルアナライザまたはマルチチャンネルアナライザ）7に入り、エネルギースペクトルが得られる。さらに、得られたエネルギースペクトルはCPU8によって処理されて測定対象の濃度が求められる。

【0005】図5は硫黄の蛍光X線を測定した場合のエネルギースペクトルを模式的に示すものであり、CPU8はこのスペクトルにおける硫黄の蛍光X線に相当する領域（符号Sで示す）と散乱X線に相当する領域（符号Bで示す）との比、すなわち、蛍光X線と散乱X線とのX線強度比から、前記試料3中の硫黄濃度を得ることができる。

【0006】図6は蛍光X線と散乱X線とのX線強度比と硫黄濃度との関係を表わす検量線を示す図であり、硫黄濃度が既知の標準試料を用いて求めたものである。すなわち、この濃度測定方法は、蛍光X線と散乱X線が共に同じように共存元素による吸収影響を受けることを利用したものであり、このように演算することにより、共存元素影響を少なくすることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年は汚染物質の規制水準が極めて高くなっており、はるかに低濃度の測定対象成分を分析する必要性が生じている。そして、測定対象となる元素濃度が低いとき、蛍光X線強度は小さくなり、これに伴ってX線照射範囲中の空気による散乱など、試料以外の装置原因によるバックグラウンドbが無視できない大きさになっていた。

【0008】図7は低濃度の硫黄の蛍光X線を比例計数管で測定した場合のエネルギースペクトルを模式的に示している。このスペクトルにおいて硫黄の蛍光X線に相当する領域Sは試料3に含まれる硫黄が励起されることによって生じた要素Ssと、試料3によって散乱した散乱X線がフィルタFを励起して生じたバックグラウンドaと、空気等の装置原因によるバックグラウンドbとを含んでいる。

【0009】前記バックグラウンドbは、図4に示すように、X線の照射範囲内の空気Aによって散乱したX線2'が前記ニオブフィルタFに当たることでニオブを励起させることによって生じたX線2fを含んでおり、このニオブの励起によって生じたX線2fは測定対象となっている硫黄とほぼ同じX線エネルギー特性を持っている。また、このバックグラウンドbには、その他にも様々な装置要因で発生するX線が含まれる。

【0010】そして、前記バックグラウンドbは、バックグラウンドaとは異なり試料3の共存元素に影響されない部分であるため、共存元素による影響がX線の測定値に対してバックグラウンドbが占める割合になって現れ

ることになり、前述の単純なX線強度比(S/B)では補正が不十分となっていた。つまり、試料3に含まれる共存元素による吸収が大きくなり散乱光が小さくなればなるほど、バックグラウンドbの影響が大きくなっていた。このために、従来は測定対象となる試料3の種類が変わるたびに、標準試料を用いて検量線の校正をする必要があった。

【0011】本発明は、上述の事柄を考慮に入れてなされたものであって、その目的とするところは、蛍光X線分析装置において、共存元素影響が小さく、低濃度の試料も正確に定量分析できる蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法は、試料に対してX線を照射したときにX線検出器にて測定した蛍光X線強度と散乱X線強度とのX線強度比と、標準試料を用いて得られる検量線とを用いて、試料中の測定対象成分の濃度を得るようにした蛍光X線分析装置において、前記X線強度比を計算するのに少なくとも蛍光X線強度の測定値から試料以外の装置要因によるバックグラウンドを減算した値を蛍光X線強度として用い、このX線強度比を用いて前記検量線を求め、試料中の測定対象成分の濃度を得ることを特徴としている。

【0013】したがって、上述の方法を用いることにより、バックグラウンドによる影響をほぼ確実に取り除くことができるので、極めて低濃度の試料であっても正確に定量分析することができる。また、試料に含まれる共存元素の量に影響されることなくバックグラウンドを除去できるので、共存元素の量に関係なく重油・軽油・灯油・ガソリン・アルコール入りガソリンなど油種による影響の少ない、正確な定量分析を行なうことができるとともに、油種毎に検量線を作成する必要もなくなる。

【0014】また、前記X線強度比を、蛍光X線強度の測定値からバックグラウンドを減算した値と散乱X線強度の測定値との比として計算する場合には、より簡潔な計算でほぼ正確な演算を行なうことができる。

【0015】共存元素の大きく異なる複数の定濃度試料の蛍光X線強度および散乱X線強度をそれぞれ測定し、各定濃度試料によるX線強度比が等しくなることを用いて、前記バックグラウンドの大きさを求める場合には、バックグラウンドを簡単かつ確実に求めることができる。

$$R = \frac{S - b}{B}$$

【0022】すなわち、前記蛍光X線強度Sの測定値から試料以外の装置要因によるバックグラウンドbを減算してX線強度比Rを求めている。なお、上述の式(1)では、4.5keVのエネルギー特性を有する散乱X線強度Bの測定値に影響を与えているバックグラウンドの※50

*【0016】

【発明の実施の形態】図1は本発明を説明する図であり、図4において既に詳述した蛍光X線分析装置の部分拡大図である。なお、以下の説明において、図1、2に開示するエネルギースペクトルは説明を簡単にするための模式図であり、実際の測定結果ではない。

【0017】図1に示すように、X線管1から射出するX線2は例えば4.5keVにピークを持つエネルギー特性を有している。このX線2は測定対象試料3に例えば25mmφの直径で照射されて、試料3内の硫黄を励起する。試料3による散乱X線4bおよび蛍光X線4sからなるX線4はニオブフィルタFを介してX線検出器5に入射して、これが電気信号に変換される。前記散乱X線4bはチタン特性X線を散乱させるものであるから4.5keV付近にピークを持つエネルギー特性を有しており、蛍光X線4sは硫黄のエネルギー2.3keVにピークを持つエネルギー特性を有する。

【0018】また、前記X線2はその照射領域に存在する空気A(図1には1点のみ図示しているが実際はあらゆる位置から散乱する)によって散乱して散乱光2'を生じさせ、その散乱光2'がニオブフィルタFを励起する。ニオブフィルタFが励起されて生じたX線2fは硫黄とは同じエネルギー2.3keV付近にピークを持つエネルギー特性を有している。

【0019】なお、空気による散乱光2'のエネルギー特性はX線2と同じ4.5keVにピークを持っており、これらの試料3以外の様々な装置要因によるバックグラウンドbがX線検出器5に入力される。一方、散乱X線4bは試料3によるバックグラウンドaを生じさせる。

【0020】そして、X線検出器5に入力されたX線はエネルギー2.3keVを有する蛍光X線強度Sとエネルギー4.5keVを有する散乱X線強度Bに分離されてそれぞれ測定されて、処理される。

【0021】本発明の蛍光X線分析装置のバックグラウンド補正方法は、前記CPU8によって前記試料3以外の装置原因によるバックグラウンドbを導出することにより、より正確な濃度を計算するものである。すなわち、従来のような蛍光X線強度Sと散乱X線強度Bによる単純なX線強度比(S/B)ではなく、以下の式

(1)に示すように、蛍光X線強度Sからこのバックグラウンドbを減算したのに対して散乱X線強度Bを分母としたX線強度比Rを計算するものである。

… 式(1)

※大きさを無視できるものとして計算しており、以下の説明においても、前記式(1)を基本として説明しているが、本発明はこの点を限定するものではない。

【0023】より厳密な計算を行なう場合は、バックグラウンドbの大きさを蛍光X線強度Sに影響を与えるバ

ックグラウンド b_1 と、散乱X線強度 B に影響を与えるバックグラウンド b_2 とに分けて、前記X線強度比 $R = (S - b_1) / (B - b_2)$ として計算することも可能である。

【0024】次に、図2を用いて前記バックグラウンド b の導出方法を説明する。バックグラウンドの導出は、測定対象の元素濃度が0（濃度が等しい例）であり、共存元素の大きく異なる2つの定濃度試料3d、3m（本例では、一例としてデカリン3dと、メタノール3mである）を用いて行う。なお、前述のより厳密な計算を行う場合は3つの定濃度試料を用いてバックグラウンド b_1 、 b_2 を求めることができる。

【0025】両定濃度試料3d、3mのそれぞれを図1に示した測定対象試料3として蛍光X線分析装置に搭載し、それぞれの場合の散乱X線強度 B_d 、 B_m と蛍光X線強度 S_d 、 S_m の測定値を求める。両定濃度試料3d、3mを測定対象試料3として測定したX線強度 S_d 、 B_d 、 S_m 、 B_m の測定値は以下に示すそれぞれの要素を含んでいる。

【0026】すなわち、各蛍光X線強度 S_d 、 S_m （デカリン中蛍光X線強度 S_d 、メタノール中蛍光X線強度 S_m ）の測定値は、試料3d、3mの蛍光による蛍光X線強度およびチタン特性X線を照射するX線管1からわずかに出射しており試料3d、3mによって散乱した \ast

$$\frac{S_m - b}{B_m} = \frac{S_d - b}{B_d}$$

【0029】次いで、上述の式（2）に両定濃度試料3d、3mを用いて測定された二次X線強度 S_d 、 B_d 、 S_m 、 B_m の測定値を代入して計算することにより、試料3に依存しない装置要因によるバックグラウンド b の大きさを求めることができる。また、このようにして求めたバックグラウンド b を前記式（1）に代入して、未知濃度の試料3におけるX線強度比 R を求めることにより、このX線強度比 R は試料3に含まれる共存元素の量に関係なく正確に求めることができる。

【0030】ここで、前記バックグラウンド b には、空気Aによって散乱するX線 $2'$ の影響によるものだけでなく、ニオブフィルタFの励起など装置に起因するシステムピークや、検出器の分解能の限界によって分離できなかった測定対象ではないエネルギーなども含まれている。したがって、本発明はX線強度の測定値から試料3 \ast

$$C = \alpha \times R^2 + \beta \times R + \gamma$$

$$= \alpha \times \left\{ \frac{S - b}{B} \right\}^2 + \beta \times \frac{S - b}{B} + \gamma \quad \dots \text{式(3)}$$

【0033】なお、本例では検量線 C を2次式で表わしているため、標準試料3sとして異なる既知濃度 C_1 、 C_2 、 C_3 を有する3個以上の標準試料3s₁～3s₃を用いてそのときのX線強度比 R_1 、 R_2 、 R_3 を測定し、これらから各係数 α 、 β 、 γ を求めることができる。★50

\ast エネルギー2.3keV（硫黄特性）のX線を含む試料3に起因するバックグラウンド a と、空気の散乱やニオブフィルタFの励起などの様々な装置要因によって生じるバックグラウンド b_1 （以下、バックグラウンド b と表わす）の和となる。ここで今、両定濃度試料3d、3mは何れも測定対象成分を全く含んでいないので、前記試料3d、3mの蛍光による蛍光X線強度は0とすることができる。

【0027】また、前記散乱X線強度 B_d 、 B_m （デカリン中散乱X線強度 B_d 、メタノール中散乱X線強度 B_m ）の測定値は、試料3d、3mによって散乱したエネルギー4.5keVのX線と、空気の散乱などの様々な装置要因によって生じるバックグラウンド b_2 の和となる。なお、バックグラウンド b_2 の大きさは試料3d、3mによって散乱したエネルギー4.5keVのX線に比べて十分に小さいので、これを無視することができる。

【0028】したがって、各X線強度 S_d 、 B_d 、 S_m 、 B_m の測定値とバックグラウンド b との関係は、以下の式（2）によって表すことができる。なお、前記バックグラウンド a については、試料3d、3mの共存元素影響を受けるものであるから、式（2）において減算する必要はない。

… 式（2）

\ast 以外のすべての装置要因によるこれらのバックグラウンド b を減算したものをを用いてX線強度比 R を求めることにより、さまざまな装置要因によるバックグラウンド b の影響を一切なくすることができる。つまり、バックグラウンド b が1個の試料3を測定するだけでは決定できないときにもその影響をほぼ完全に除去できる。

【0031】次いで、図3に前記X線強度比 R を用いた検量線 C の一例を示し、以下にこの検量線 C の求め方を説明する。すなわち、図3に示す検量線 C は既知濃度の標準試料3sの蛍光X線強度 S および散乱X線強度 B を測定し、各X線強度の測定値 S 、 B を既に求めたバックグラウンド b と共に前記式（1）に代入することにより、前記X線強度比 R を用いて作成することができる。

【0032】前記検量線 C は例えば2次曲線で表せるとすると、以下の式（3）のようになる。

★た、この標準試料3sの数は前記検量線 C が1次式の場合には2個以上、検量線 C が3次式以上である場合は4個以上、つまり、その次数より一つ多い数の標準試料3sを用いてその係数を求めることができる。

【0034】そして、上述のようにして検量線 C を求め

ることにより、未知濃度の試料3xについてその濃度C_xを算出することができる。なお、既に詳述したように、前記検量線Cは試料3に含まれる共存元素の量に関係なく同じものを用いることができるので、試料3の種類が変わる毎に作成しなおす必要はないが、装置要因によって生じるバックグラウンドbの大きさが経時変化することを考えて上述の方法で定濃度試料3d、3mや標準試料3sを用いて校正することができる。

【0035】なお、上述したように前記検量線Cを用いて濃度を算出することにより、容易かつ正確に濃度を測定することができるが、本発明は検量線Cを用いて濃度を算出することを限定するものではない。すなわち、例えば、X線強度の測定値から試料以外の装置要因によるこれらのバックグラウンドbを減算したものをを用いて基礎パラメータ法により濃度を算出するものであってもよい。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、バックグラウンドによる影響を共存元素の量や試料の種類に関係なくほぼ確実に取り除くことができるので、極めて低濃度の試料であっても正確に定量分析することが

できると共に、共存元素の量の異なる重油・軽油・灯油・ガソリン・アルコール入りガソリンなど油種を変えても、正確な定量分析を行なうことができる。また、油種毎に検量線を作成する必要もなくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蛍光X線分析装置の要部を示す説明図である。

【図2】定濃度試料による二次X線の測定値を示す図である。

【図3】検量線の一例を示す図である。

【図4】蛍光X線分析装置の全体構成を示す図である。

【図5】前記蛍光X線分析装置によって測定される二次X線の測定値を示す図である。

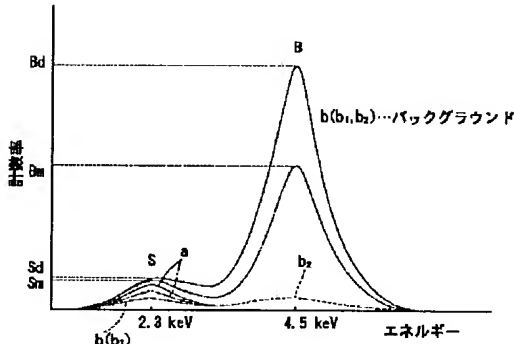
【図6】従来の検量線の一例を示す図である。

【図7】低濃度の測定対象試料を測定したときの二次X線の測定値を示す図である。

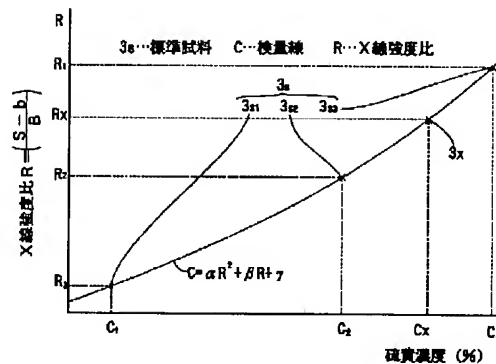
【符号の説明】

2…X線、3…試料、3s…標準試料、5…X線検出器、R…X線強度比、b…バックグラウンド、B…散乱X線強度、C…検量線、S…蛍光X線強度。

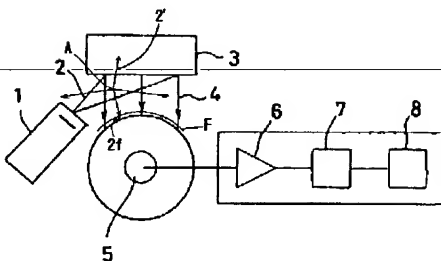
【図2】



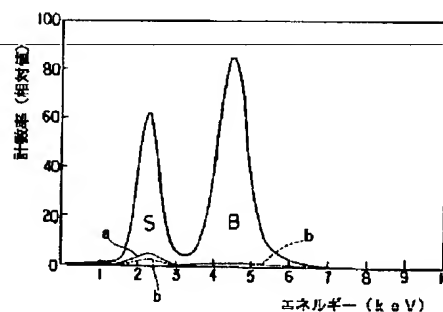
【図3】



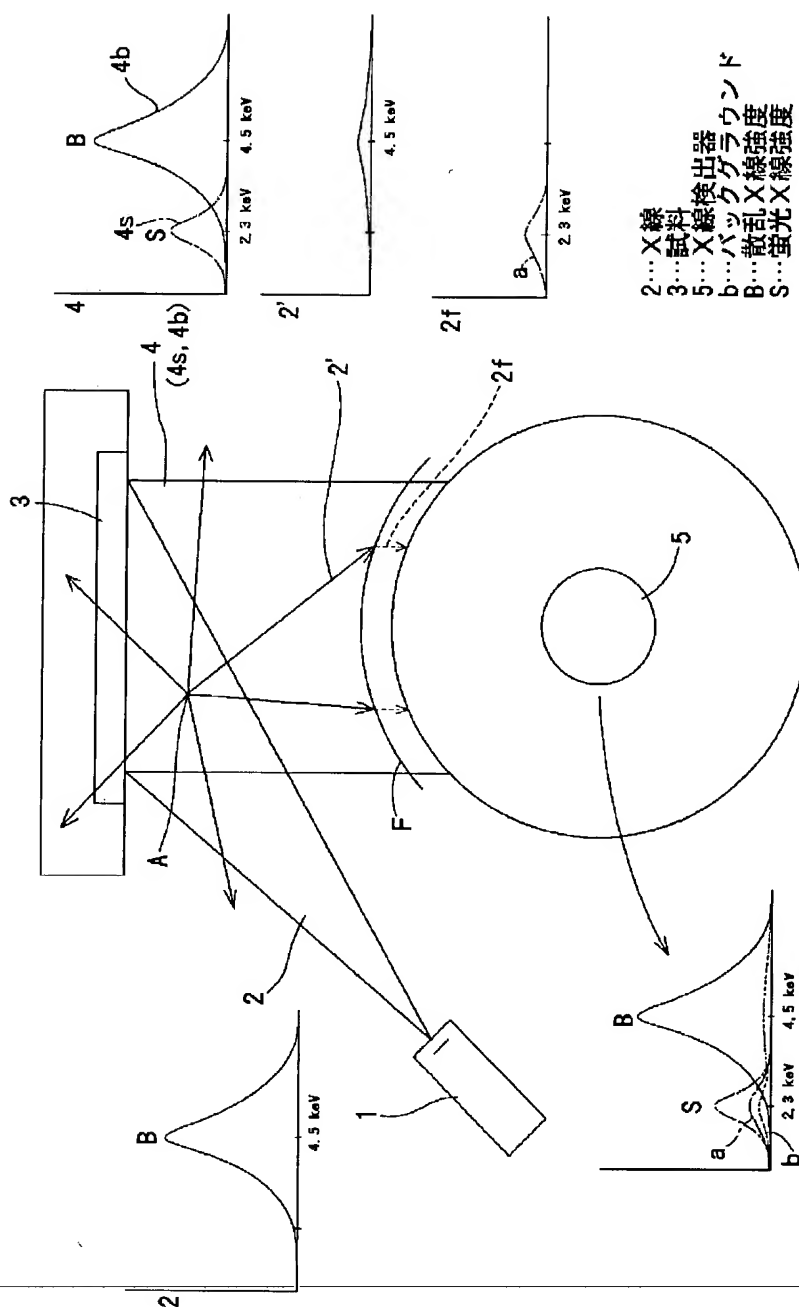
【図4】



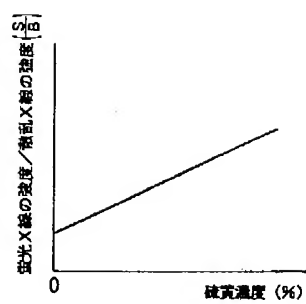
【図5】



【図1】



【図6】



【図7】

